

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-345085

(P2000-345085A)

(43) 公開日 平成12年12月12日 (2000. 12. 12)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00		C 0 9 C 1/56	4 J 0 3 7
C 0 9 C 1/56		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y 4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-162672

(22) 出願日 平成11年6月9日 (1999. 6. 9)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 伊藤 弘

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72) 発明者 百瀬 雅之

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(74) 代理人 100093388

弁理士 鈴木 喜三郎 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性インク組成物

## (57) 【要約】

【課題】 インク中の顔料同士の凝集を防止して、印字濃度が低下しない水性インク組成物を提供する。

【解決手段】 本発明の水性インク組成物は、少なくとも保湿剤と浸透促進剤を含む水性媒体と分散剤なしに水に分散および／または溶解が可能な表面改質顔料を含む水性インク組成物であって、前記インク中に遊離した多価カチオン濃度が100ppm以下である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも水性媒体と分散剤なしに水に分散および／または溶解が可能な表面改質顔料を含む水性インク組成物であって、前記インク中に遊離した多価カチオン濃度が 100 ppm 以下であることを特徴とする水性インク組成物。

【請求項 2】 前記表面改質顔料が、カーボンブラックをハロゲン酸化合物で酸化して得られた分散剤なしに水に分散および／または溶解が可能な表面改質顔料であることを特徴とする、請求項 1 に記載の水性インク組成物。

【請求項 3】 前記表面改質顔料が、有機顔料をハロゲン酸化合物で酸化して得られた分散剤なしに水に分散および／または溶解が可能な表面改質顔料であることを特徴とする、請求項 1 に記載の水性インク組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、着色剤としてカーボンブラックもしくは有機顔料を用いた分散型の水性インクに関する。さらに詳しくは、水に分散および／または溶解が可能な表面改質顔料を含む水性インク組成物の改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来水性の筆記具やインクジェットプリンターに用いる記録液は、水溶性の染料が用いられてきた。近年、記録物の画質や耐久性を向上するためにカーボンブラック等の顔料が着色剤に用いられる様になっている。

【0003】例えば、特開昭 64-6074 号公報、特開昭 64-31881 号公報にはカーボンブラックを界面活性剤や高分子分散剤で分散した水性顔料インクが記載されている。

【0004】しかしながら、これらのインクでは記録物の印字濃度を上げるために着色剤のインク含有量を増やすと、同時にインク粘度が急激に増してしまう問題が生じる。また、安定に分散するためには過剰の界面活性剤や高分子分散剤が必要であるが、これらは気泡発生や消泡性低下の原因になり、特にインクジェット記録インクに用いた場合には印字安定性の悪化につながる問題がある。

【0005】これらの課題を解決するために、特開平 8-3498 号公報および特開平 10-120958 号公報にはカーボンブラックに一定量以上の表面活性水素あるいはその塩を導入して、界面活性剤や高分子分散剤なしに処理されたカーボンブラック単独で自発的に分散できる表面改質カーボンブラックを用いた分散液が記載されている。さらに、特開平 10-95941 号公報には上述の表面改質カーボンブラックとグリコールエーテル類を含むインクジェットインクが提案されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】上述の様に自発的に分散できる表面改質カーボンブラックを用いたインクでは、インクの低粘度化や印字安定性に関してきわめて効果的である。しかしながら、特開昭 64-6074 号公報、特開昭 64-31881 号公報に記載されているカーボンブラックを界面活性剤や高分子分散剤で分散した水性顔料インクでは、分散工程で原料のカーボンブラックにもともと含まれているイオン性物質はほとんど脱離しないのに対して、自発的に分散できる表面改質カーボンブラック系では、酸化剤等を用いる表面改質工程で顔料からイオン性物質が脱離・解離してイオン化したり、表面酸化に用いた酸化剤等の分解によるイオン発生があり、これらのイオンで特に多価のカチオンが含まれる場合はインク中の顔料同士が徐々に凝集・沈殿して、印字濃度の低下などの問題が起こることが見いだされた。

【0007】従って本発明は、分散剤なしに水に分散および／または溶解が可能な表面改質顔料を含む水性インク組成物において、インク中の顔料同士の凝集を防止して、印字濃度が低下しない水性インク組成物を提供することを目的としている。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の水性インク組成物は、少なくとも水性媒体と分散剤なしに水に分散および／または溶解が可能な表面改質顔料を含む水性インク組成物であって、前記インク中に遊離した多価カチオン濃度が 100 ppm 以下であることを特徴とする。

## 【0009】

【発明の実施の形態】発明の水性インク組成物は、界面活性剤や水溶性樹脂などの分散剤なしに水に分散および／または溶解が可能な表面改質顔料を水性媒体中に分散したものである。さらに、インク中に遊離した多価カチオン濃度を 100 ppm 以下に調整したものである。

【0010】本発明においては、顔料が分散剤を用いなくても水中に分散可能な最小粒子径で安定に存在している状態を「分散および／または溶解」と表現している。分散可能な最小粒子径とは、分散時間を増してもそれ以上小さくならない最小粒子径である。カーボンブラックや有機顔料の表面に親水性官能基を大量に導入して表面改質することで、あたかも水溶性染料が水に単分子で溶解する様に、顔料が分散可能な最小粒子径で自発的に分散していくと考えられる。

【0011】「分散および／または溶解」するための表面改質は、カルボキシル基、カルボニル基、ヒドロキシル基等の親水性官能基、およびその塩を顔料の表面に直接あるいはアルキル、アルキルエーテル、アリール基などを介して結合することで行われる。具体的には、化学的処理により、水中で顔料表面を酸化剤で酸化してカルボキシル基やカルボニル基、ヒドロキシル基等の導入する方法、これらの官能基または官能基を含んだ活性種を顔料表面にグラフトさせる方法などがあげられる。

【0012】本発明の水性インクは、表面改質顔料をインク全量に対して1～15%の範囲で加えることが好ましい。この範囲であれば、十分な印字濃度の水性インクを得ることができる。

【0013】本発明の水性インクのインク中に遊離した多価カチオン濃度、上述の表面改質顔料の添加量において100ppm以下であれば、インク中の顔料同士の凝集を防止することが可能になる。多価カチオンとしては、カルシウム、マグネシウム、鉄等の分散原料にもとも含まれ、酸化・分散工程中に顔料から脱離・イオン化10するもの、あるいは酸化剤である次亜塩素酸カルシウムの分解副成物のカルシウムなどが挙げられる。

【0014】インク中の遊離多価カチオン濃度の低減は、酸化して分散した表面処理顔料の分散液を逆浸透膜、限外ろ過、電気透析等で精製してからインクを作成する方法が、分散液の分散性を悪化させないために好ましい。

【0015】また、遊離した多価カチオンの定量は、例えば以下の分析方法により可能である。インクを限外ろ過フィルターにより液成分を分離して、液成分を適当な濃度10に超純水で希釈してイオンクロマトグラフにより測定して得られる。

【0016】なお、カーボンブラックや有機顔料には、上述の通りもともとカルシウムなどを不純物として含有するものや銅イオンをキレートとして分子構造中に含む物がある。これらが顔料内部に存在する、あるいは顔料表面に強く吸着する等により分散した後放置しても脱離しないのであれば、上述の物質のインク中に含まれる全量が100ppmを越えても、インクの凝集を起こすことはない。

【0017】本発明は、表面改質するための顔料としてカーボンブラックおよび有機顔料を用いることが好ましい。

【0018】本発明で好ましいカーボンブラックの具体例としては、三菱化学株式会社製のカーボンブラックとして、#20B、#40、MA100などが挙げられる。デグサ社製のカーボンブラックとして、カラーブラックFW18、カラーブラックS170、スペシャルブラック250などが挙げられる。コロニアカーボン社製のカーボンブラックとして、コンダクテックスSC、ラーベン1255などが挙げられる。キャボット社製のカーボンブラックとして、モナーク700、モナーク880、エルフテックス12などが挙げられる。なお、これらは本発明に好適なカーボンブラックの一例の記載であり、これらによって本発明が限定されるものではない。

【0019】本発明で好ましい有機顔料としては、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、キナクリドン系顔料、チオインジゴ系顔料、トリフェニルメタン系レーキ顔料、オキサジン系レーキ顔料等

が挙げられる。更に、水性媒体に不溶であれば、バッチ染料、油溶染料、分散染料等を用いることもできる。具体的には、黄色系としては、C. I. ピグメントイエロー1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、17、65、83が挙げられる。また、赤色系としては、C. I. ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、49、50、51、52、53、55、60、64、83、87、88、89、90、112、114、123、163等が挙げられる。青色系としては、C. I. ピグメントブルー2、3、15、16、22、25等、黒色系としてはC. I. ピグメントブラック1が挙げられる。

【0020】また、本発明の水性インクに用いる表面処理顔料の作成は、上述の様に化学的処理により、水中で顔料表面を酸化剤で酸化してカルボキシル基やカルボニル基、ヒドロキシル基等の導入する方法、これらの官能基または官能基を含んだ活性種を顔料表面にグラフトさせる方法などがあげられ、カーボンブラックあるいは有機顔料をハロゲン酸化合物で酸化して得ることが特に好ましい。ハロゲン酸化合物としては、次亜塩素酸ナトリウム水溶液、次亜塩素酸カルシウム、次亜臭素酸ナトリウム水溶液、次亜沃素酸ナトリウム水溶液、次亜塩素酸カルシウム等が挙げられる。なお、次亜フッ素酸は極めて不安定なため、実質的に表面処理顔料の作成に用いることはできない。

【0021】発明の水性インク組成物の水性媒体は、表面改質顔料を保持するための媒体であり、かつインクとしての特性を付与するものであり、少なくとも水と保湿剤、浸透促進剤を含み、更に必要に応じて、さらに定着剤、pH調整剤、酸化防止剤・紫外線吸収剤、防腐剤・防かび剤等を添加することができる。

【0022】本発明に好ましい水は、イオン交換水、限外濾過水、逆浸透水、蒸留水等の純水、又は超純水を用いることができる。また、紫外線照射、又は過酸化水素添加などにより滅菌した水を用いると、インク組成物を長期保存する場合にカビやバクテリアの発生を防止することができるので好適である。

【0023】本発明に用いることができる保湿剤としては、水溶性かつ吸湿性の高い材料から選ばれ、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール等のポリオール類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリ

ドン、ε-カプロラクタム等のラクラム類、尿素、チオ尿素、エチレン尿素、1, 3-ジメチルイミダゾリジノン類等の尿素類、マルチトール、ソルビトール、グルコノラクトン、マルトース等の糖類を用いることができる。

【0024】これらの保湿剤は、他のインク添加剤と合わせてインク粘度が25℃で25 cPs以下になる添加量で加えることができる。

【0025】本発明に用いることができる浸透促進剤としては、記録媒体への濡れ性を向上することで浸透性を早めたものであり、水溶液の表面張力が小さくなる水溶性有機溶剤や界面活性剤から選ばれる。

【0026】水溶性有機溶剤としては、エタノール、プロパノール等の低級アルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のセロソルブ類、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコール-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコール-n-ブチルエーテル等のカルピトール類、1, 2-ヘキサジオール、1, 2-オクタジオール等の1, 2-アルキルジオール類が上げられる。

【0027】また界面活性剤としては、脂肪酸塩類、アルキル硫酸エステル塩類等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンフェニルエーテル等のノニオン性界面活性剤、サーフィノール61、82、104、440、465、485（以上いずれも商品名、エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社製）等のアセチレングリコール系ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両イオン性界面活性剤等を用いることができる。なお、本発明の表面改質顔料は、界面活性剤からなる分散剤を用いること無く水に分散および／または溶解が可能な着色剤であるため、本発明のインクで用いるこれら界面活性剤は、浸透促進のためのみに用いることができる。すなわち、通常顔料に分散性を付与するためには顔料と各々の材料が吸着し合う組み合わせで選ぶ必要があるが、本発明では、組み合わせを考慮せずに浸透促進性のみで選択することができる。

【0028】定着剤としては、水溶性の樹脂類を用いることができ、水溶性ロジン類、アルギン酸類、ポリビニルアルコール、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、スチレン-アクリル酸樹脂、スチレン-アクリル酸-アクリル酸エステル樹脂、スチレン-マレイン酸樹脂、スチレン-マレイン酸半エステル樹脂、アクリル酸-アクリル酸エステル樹脂、イソブチレン-マレイン酸樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、ポリビニルピロリドン、アラビアゴムスターチ、ポリアリルアミン、ポリビニルアミン、ポリエチレンイミンなどが

挙げられる。なお、本発明の表面改質カーボンブラックは、水溶性樹脂からなる分散剤を用いること無く水に分散および／または溶解が可能な着色剤であるため、本発明のインクで用いる水溶性樹脂は、定着のためのみに用いることができる。すなわち、通常顔料に分散性を付与するためには顔料と各々の材料が吸着し合う組み合わせで選ぶ必要があるが、本発明では、組み合わせを考慮せずに定着性のみで選択することができる。

【0029】pH調整剤としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンなどのアルカリ金属の水酸化物あるいはアミン類が挙げられる。

【0030】酸化防止剤・紫外線吸収剤としては、アロハネート、メチルアロハネートなどのアロハネート類、ビウレット、ジメチルビウレット、テトラメチルビウレットなどのビウレット類など、L-アスコルビン酸およびその塩等、チバガイギー社製のTinuvin 328、900、1130、384、292、123、144、622、770、292、Irgacor 252、153、Irganox 1010、1076、1035、MD1024など、あるいはランタニドの酸化物等が用いられる。

【0031】防腐剤・防かび剤としては、例えば安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、デヒドロ酢酸ナトリウム、1, 2-ジベンジソチアゾリン-3-オン（ICI社のプロキセルCRL、プロキセルBDN、プロキセルGXL、プロキセルXL-2、プロキセルTN）などの中から選ぶことができる。

【0032】

【実施例】（実施例1）カーボンブラックとして#40（商品名、三菱化学株式会社製）100gを水1kgに混合して、ジルコニアビーズによるボールミルにて粉碎した。この粉碎原液に次亜塩素酸ナトリウム水溶液400gを加えて、10時間煮沸して湿式酸化を行った。得られた分散原液をガラス繊維ろ紙GA-100（商品名、アドバンテック東洋株式会社製）でろ過して、さらに水で洗浄した。このウェットケーキを水5kgに再分散して、限外ろ過システムのミニタン（商品名、ミリボア社製）により分画分子量10万の限外ろ過膜を用いて顔料濃度15wt%まで濃縮しながら電導度3mS/cmまで脱塩・精製して顔料分散液を調整した。

【0033】得られた顔料分散液を30g、保湿成分としてグリセリン10gと2-ピロリドン5g、浸透促進成分としてtert-ペンタノール4gとノニオン性界面活性剤のニッサンノニオンNS-220（商品名、日本油脂株式会社製）1gを混合して、超純水を加えて全量を100gとして、さらにインクpHが7.5になるまでトリエタノールアミンを加えた。この混合液を2時

間攪拌して、孔径約5 $\mu$ mのステンレス製フィルターにて濾過して水性インクを調製した。

【0034】水性インクを遠心式限外ろ過ユニット ウルトラフリー15/分画分子量1万（商品名、日本ミリポア社製）を用いて液成分を分離して、液成分をイオンクロマトグラフDX-500（日本ダイオネクス（株）社製）により測定した結果、遊離した多価カチオンはカルシウムで濃度は45ppmであった。

【0035】（実施例2）実施例1に対して脱塩・精製度合いを電導度5mS/cmで行い、同様にして水性インクを作成した。遊離した多価カチオンはカルシウムで濃度は100ppmであった。

【0036】（実施例3）有機顔料としてC. I. バットブルー35の40gを水1kgに混合して、ジルコニアビーズによるボールミルにて粉碎した。この粉碎原液に次亜塩素酸ナトリウム水溶液150gを加えて、10時間攪拌しながら湿式酸化を行った。得られた分散原液をガラス繊維ろ紙GA-100（商品名、アドバンテック東洋株式会社製）でろ過して、さらに水で洗浄した。このウェットケーキを水5kgに再分散して、限外ろ過システムのミニタン（商品名、ミリポア社製）により分画分子量10万の限外ろ過膜を用いて顔料濃度15wt%まで濃縮しながら電導度2mS/cmまで脱塩・精製して顔料分散液を調整した。

【0037】得られた顔料分散液を30g、保湿剤としてグリセリン10gとジエチレングリコール5g、浸透促進剤としてジエチレングリコールモノー $n$ -ブチルエーテル5gとアセチレングリコール系界面活性剤のサーフィノール465を1gを混合して、超純水を加えて全量を100gとして、さらにインクpHが8.5になるまでアンモニア水を加えた。この混合液を2時間攪拌して、孔径約5 $\mu$ mのステンレス製フィルターにて濾過して水性インクを調製した。

【0038】実施例1と同様にして遊離した多価カチオンを測定した結果、イオン種はコバルトで濃度は25ppmであった。コバルトは、C. I. バットブルー35の一部が次亜塩素酸の酸化で分解して脱離・イオン化したものと推定される。

【0039】（実施例4）実施例3に対して脱塩・精製度合いを電導度5mS/cmで行い、同様にして水性インクを作成した。遊離した多価カチオンはコバルトで濃度は100ppmであった。

【0040】（比較例1）実施例1に対して脱塩・精製度合いを電導度6mS/cmで行い、同様にして水性インクを作成した。遊離した多価カチオンはカルシウムで

のみで濃度は125ppmであった。

【0041】（比較例2）実施例1に対して脱塩・精製度合いを電導度10mS/cmで行い、同様にして水性インクを作成した。遊離した多価カチオンはカルシウムで濃度は200ppmであった。

【0042】（比較例3）実施例3に対して脱塩・精製度合いを電導度8mS/cmで行い、同様にして水性インクを作成した。遊離した多価カチオンはコバルトで濃度は110ppmであった。

【0043】（比較例4）実施例3に対して脱塩・精製度合いを電導度15mS/cmで行い、同様にして水性インクを作成した。遊離した多価カチオンはコバルトで濃度は150ppmであった。

【0044】＜評価方法＞

（耐凝集性）実施例および比較例のインクを5,000Gの遠心加速度で2時間遠心分離して、遠心チューブの上部の顔料wt%当たりの吸光度を測定して初期吸光度とした。実施例および比較例のインクを80℃×5日加熱して、続いて室温で1日放置してから、初期吸光度の測定と同様に吸光度を計測して放置後吸光度とした。放置後吸光度/初期吸光度の比率が、98%以上をA、95～98%B、95%未満をCとして耐凝集性の度合いを判定した。結果を表1にまとめて示す。

【0045】

【表1】

実施例	カチオン濃度	耐凝集性
実施例1	45ppm	A
実施例2	100ppm	B
実施例3	25ppm	A
実施例4	100ppm	B
比較例1	125ppm	C
比較例2	200ppm	C
比較例3	110ppm	C
比較例4	150ppm	C

【0046】表1に示した様に、本発明の要件のインク中の遊離した多価カチオン濃度が100ppm以下の実施例1から4では、耐凝集性がAもしくはBであり、凝集・沈降を加速した80℃放置後であっても初期の95%以上の顔料濃度を保っており、インク中の顔料同士の凝集を防止して、印字濃度が低下しない水性インク組成物を提供できた。これに対して多価カチオン濃度が100ppmを越えている比較例1から4ではいずれも耐凝集性がCであり、カチオン濃度が多いほど顔料濃度の低下が激しくなっていた。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 FC01  
2H086 BA53 BA55  
4J037 AA02 AA30 CA05 CA14 CC01  
CC02 CC13 CC15 CC16 CC17  
DD20 DD27 EE19 EE28 EE33  
EE43 FF05 FF15 FF22 FF23  
4J039 BA04 BC17 BC39 BC60 BE01  
CA06 EA15 EA16 EA17 EA19  
EA42 EA44 GA24